

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080165

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/10  
B32B 15/08  
// B29K 77:00

(21)Application number : 10-265743

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1998

(72)Inventor : UHARA KENJI  
MORIYAMA HIDEKI

**(54) COPOLYIMIDE FILM, PREPARATION THEREOF AND METALLIC WIRING BOARD USING SAME AS SUBSTRATE MATERIAL**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copolyimide films which equally meet a high modulus, a low coefficient of thermal expansion, a low coefficient of hygroscopic expansion and a low water absorption and further, excel in alkali etching resistance.

SOLUTION: Copolyimide films are prepared from a random and/or block four-component copolyamic acid composed of 10-90 mol% 3,3',4,4'- benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 10-90 mol% pyromellitic dianhydride on the basis of the dianhydrides, and 10-90 mol% phenylenediamine and 10-90 mol% bisaminophenoxybenzene on the basis of the diamines.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## JP2000080165

Publication Title:

COPOLYIMIDE FILM, PREPARATION THEREOF AND METALLIC WIRING BOARD USING SAME AS SUBSTRATE MATERIAL

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copolyimide films which equally meet a high modulus, a low coefficient of thermal expansion, a low coefficient of hygroscopic expansion and a low water absorption and further, excel in alkali etching resistance.

SOLUTION: Copolyimide films are prepared from a random and/or block four-component copolyamic acid composed of 10-90 mol% 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 10-90 mol% pyromellitic dianhydride on the basis of the dianhydrides, and 10-90 mol% phenylenediamine and 10-90 mol% bisaminophenoxybenzene on the basis of the diamines.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80165

(P2000-80165A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード(参考)   |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 8 G 73/10            |      | C 0 8 G 73/10 | 4 F 1 0 0   |
| B 3 2 B 15/08            |      | B 3 2 B 15/08 | J 4 J 0 4 3 |
|                          |      |               | R           |

// B 2 9 K 77:00

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

|          |                     |         |  |
|----------|---------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平10-265743        | (71)出願人 | 000219266<br>東レ・デュボン株式会社<br>東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号 |
| (22)出願日  | 平成10年9月2日(1998.9.2) | (72)発明者 | 鶴原 賢治<br>愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内     |
|          |                     | (72)発明者 | 森山 英樹<br>愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内     |
|          |                     | (74)代理人 | 10009/261<br>弁理士 香川 幹雄                         |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共重合ポリイミドフィルム、その製造方法およびこれを基材とした金属配線板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性を均衡に満たし、さらには耐アルカリエッチング性にも優れた共重合ポリイミドフィルム。

【解決手段】 二無水物を基準に10ないし90モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるランダム及び/又はブロック4成分共重合ポリアミド酸から製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなる4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことを特徴とする共重合ポリアミドフィルム。

【請求項2】 二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことを特徴とする共重合ポリアミドフィルム。

【請求項3】 二無水物を基準に20ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし80モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミン及び30ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンから成るブロック共重合成分を有する4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことを特徴とする請求項2に記載の共重合ポリアミドフィルム。

【請求項4】 前記ビスアミノフェノキシベンゼンが、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンまたは1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の共重合ポリアミドフィルム。

【請求項5】 前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、前記ビスアミノフェノキシベンゼンが1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の共重合ポリアミドフィルム。

【請求項6】 下記工程(A)～(D)を順次行うことを特徴とするブロック共重合成分を有する共重合ポリアミドフィルムの製造方法。◎

(A) 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及びビスアミノフェノキシベンゼンを、不活性な溶剤中で、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物、またはフェニレンジアミン及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とのブロック成分を有する4成分共重合ポリアミド酸を形成するように、少なくとも2回に分割して反応させる工程、  
(B) 前記工程(A)からの4成分共重合ポリアミド酸溶液に、共重合ポリアミド酸を共重合ポリアミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程、

(C) 前記工程(B)からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出して、共重合ポリアミド酸-共重合ポリアミドゲルフィルムを形成する工程、および

(D) 前記工程(C)からのゲルフィルムを、200～500℃の温度で加熱して共重合ポリアミド酸を共重合ポリアミドに変換する工程。

【請求項7】 前記4成分共重合ポリアミド酸が、二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する共重合ポリアミド酸であることを特徴とする請求項6に記載の共重合ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項8】 前記4成分共重合ポリアミド酸が、二無水物を基準に20ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし80モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミン及び30ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する共重合ポリアミド酸であることを特徴とする請求項6に記載の共重合ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項9】 前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、ビスアミノフェノキシベンゼンが1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の共重合ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項10】 請求項1～5のいずれか1項に記載の共重合ポリアミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線板基材として使用される場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性を有し、さらに耐アルカリエッチング性に優れた共重合ポリアミドフィルム、その製造方法及び前記共重合ポリアミドフィルムを基材とする可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】TABテープは、基材である耐熱性フィルムの表面上に極細い金属配線を施し、基材に集積回路チップ(IC)を搭載するための「窓」が開口されており、更にTABテープの両端近傍にはTABテープを精密に送るためのスプロケットが設けられて構成されてい

る。

【0003】上記TABテープは、ICをTABテープに開口された「窓」に埋め込み、TABテープの表面に施された金属配線と接合した後、ICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合することによって、ICを電子回路に実装する工程を自動化し、工程を簡素化するとともに、生産性を向上させ、ICを実装された電子機器の電気特性を改良するために使用されている。

【0004】そして、TABテープには、耐熱性基材フィルムの上に、ポリエステルベース、アクリルベース、エポキシベース或いはポリイミドベース等の接着剤を介して導電性の金属箔を積層する三層構造のものと、耐熱性基材フィルムの上に、接着剤を介することなく、導電性の金属層を直接積層する二層構造のものとが使用されている。

【0005】したがって、TABテープの基材フィルムには、耐熱性が要求され、特にICとTABテープ上の金属配線との接合や、ICを搭載したTABテープと電子機器配線用の印刷回路との接合の時に基材フィルムにかかるハンダ溶接等の高温に耐えられるように、従来からポリイミドフィルムが使用されてきた。

【0006】しかるに、ポリイミドフィルムと金属箔または金属層とを積層し、金属箔または金属層をケミカルエッチングして金属配線を形成する際に、受ける熱によるポリイミドフィルムと金属との寸法変化の違いに起因するTABテープの変形が大きい場合には、ICを搭載する時やICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合する時に、作業性を著しく阻害したり、時にはその作業を不能ならしめることになるため、ポリイミドフィルムの熱膨張係数を金属と近似せしめて、TABテープの変形を小さくすることが要求される。

【0007】また、ポリイミドフィルムの吸水率および湿度膨張係数を小さくすることにより、作業環境の湿度変化によるTABテープの寸法変化を小さくすることが、金属配線の細密化、金属配線への歪み負荷軽減および搭載されたICの歪み負荷軽減のために強く要求されている。

【0008】さらに、ICを搭載し、電子機器配線用の印刷回路に接合されたTABテープにかかる引張力や圧縮力による寸法変化を小さくすることも、金属配線の細密化、金属配線への歪み負荷軽減および搭載されたICの歪み負荷軽減のためには重要であり、基材であるポリイミドフィルムには一層の高弾性率が要求される。

【0009】加えて、ICとを接合させる場合には、基材であるポリイミドフィルム上の配線に「金メッキ」を形成し接続することがあり、その金メッキ液として強アルカリ液が使用される場合が多いが、その時ポリイミドフィルムがメッキ液に侵されると、ポリイミドフィルム

上の配線が剥がれやすくなるため、耐アルカリエッチングの優れたポリイミドフィルムへの要望が高まっている。

【0010】これらの要求特性を満たす共重合ポリイミドフィルムを得ることを目的とした従来方法としては、特開平4-299885号公報に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及びジアミノジフェニルエーテルからなる共重合ポリアミド酸から製造された共重合ポリイミドフィルムが提案され、さらに共重合ポリアミド酸フィルムを化学転化法により、ケミカルエッチング性の優れた共重合ポリイミドフィルムとする方法が提案されている。

【0011】また、特開平5-148458号公報には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及びジアミノジフェニルエーテルからなる共重合ポリアミド酸から製造された共重合ポリイミドフィルムに接着剤層及び保護層を設けたTAB用テープが提案されている。

【0012】しかしながら、上記の従来方法では、金属配線板基材として使用される場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性及び耐アルカリエッチング性を均衡して高度に満たす共重合ポリイミドフィルムを得ることができず、さらなる改良が求められていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものであり、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性を均衡に満たし、さらには耐アルカリエッチング性に優れた共重合ポリイミドフィルム、その製造方法及びそれを基材としてなる金属配線板を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の共重合ポリイミドフィルムは、二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなる4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことを特徴とする。

【0015】また、本発明の共重合ポリイミドフィルムは、二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水

物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことを特徴とし、この場合には、二無水物を基準に20ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし80モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミン及び30ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンから成るブロック共重合成分を有する4成分共重合ポリアミド酸から製造されたことがより好ましい。

【0016】なお、本発明の共重合ポリイミドフィルムにおいては、前記ビスアミノフェノキシベンゼンが、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンまたは1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであること、および前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、前記ビスアミノフェノキシベンゼンが1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであることが好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0017】また、本発明の共重合ポリイミドフィルムはポリイミドの一般的な製造方法を組み合わせることにより得ることが出来るが、本発明を容易に得る事の出来る好ましい製造方法は、下記工程(A)～(D)を順次行うことを特徴とする。

【0018】(A) 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及びビスアミノフェノキシベンゼンを、不活性な溶剤中で、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物、またはフェニレンジアミン及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とのブロック成分を有する4成分共重合ポリアミド酸を形成するように、少なくとも2回に分割して反応させる工程、(B) 前記工程(A)からの4成分共重合ポリアミド酸溶液に、共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程、(C) 前記工程(B)からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出して、共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、および(D) 前記工程(C)からのゲルフィルムを、200～500℃の温度で加熱して共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに変換する工程。

【0019】なお、本発明の共重合ポリイミドフィルムの製造方法においては、前記4成分共重合ポリアミド酸が、二無水物を基準に10ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし90モル%のピロメリット酸二無水

物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミン及び10ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する共重合ポリアミド酸であること、前記4成分共重合ポリアミド酸が、二無水物を基準に20ないし90モル%の3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び10ないし80モル%のピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミン及び30ないし90モル%のビスアミノフェノキシベンゼンからなるブロック共重合成分を有する共重合ポリアミド酸であること、及び前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、ビスアミノフェノキシベンゼンが1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンであることが好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0020】さらに、本発明の可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線板は、上記の共重合ポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成及び効果について詳述する。

【0022】本発明のフィルムを構成する共重合ポリイミドは、ブロックポリマーか又はランダムポリマーかのいずれかであり得るが、好ましくはブロック共重合成分を有する共重合ポリイミドである。

【0023】この場合の好ましいブロック共重合成分は、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物からなるポリアミド酸、またはフェニレンジアミン及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から成るポリアミド酸であり、これらのブロック成分を含有する共重合ポリアミド酸を形成後、イミド転化してブロック成分を含有する共重合ポリイミドとするものである。

【0024】4成分共重合ポリアミド酸を形成する反応は少なくとも2回に分割して実行され、ブロック成分を含有する共重合ポリアミド酸を形成し、イミド転化することにより共重合ポリイミドポリマーに組み込まれる。

【0025】本発明の4成分共重合ポリイミドポリマーにより、可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性及びアルカリエッチング性を均衡して高度に満たす共重合ポリイミドフィルムを実現することができる。

【0026】そして、共重合ポリイミドポリマーにさらに共重合ブロック成分を組み込むことにより、上記各特性をより好ましい範囲にすることができる。この場合に特に好ましいブロック成分は、フェニレンジアミン及びピ

ロメリット酸二無水物との反応により得られるものである。

【0027】本発明において使用されるジアミンには、フェニレンジアミンのような可撓性のないジアミンと、ビスアミノフェノキシベンゼンのような可撓性のジアミンとがある。共重合ポリイミドはジアミンの全モル量基準で約10ないし90モル%、好ましくは10ないし70モル%のフェニレンジアミンを使用して得られる共重合ポリアミド酸をイミド転化して製造される。本発明に置いてフェニレンジアミンはフィルムの弾性率を高める作用をする。

【0028】本発明に使用されるフェニレンジアミンには、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン及びo-フェニレンジアミン等の他に、一部に置換基を有するフェニレンジアミンを用いることができ、特に好ましくはp-フェニレンジアミンが使用される。

【0029】ビスアミノフェノキシベンゼンとしては、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(3,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2,4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2,3'-アミノフェノキシ)ベンゼン等の他に、一部に置換基を有するビスアミノフェノキシベンゼンが使用され、特に好ましくは1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンが使用される。本発明に置いてビスアミノフェノキシベンゼンは吸水率を低くする作用をする。

【0030】本発明において使用されるテトラカルボン酸二無水物には、ピロメリット酸二無水物のような可撓性のないテトラカルボン酸二無水物と、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物のような可撓性のテトラカルボン酸二無水物とがある。共重合ポリイミドは二無水物の全モル量基準で約10ないし90モル%、好ましくは20ないし90モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用して得られる4成分共重合ポリアミド酸をイミド転化して製造される。

【0031】共重合ポリイミドフィルムの性能は、共重

合ポリアミド酸を製造する際に使用するジアミン成分におけるフェニレンジアミン成分の使用比率と、テトラカルボン酸二無水物成分における3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の使用比率によって調整できる。フェニレンジアミン成分を多く使用すると、高弾性率及び寸法安定性が向上する反面、吸水率が高くなるという欠点があり、吸水率を低くするために、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を多く使用することはできるものの、この場合には弾性率及び寸法安定性を低下させることになる。したがって、それぞれの特性値をバランスするために、各成分のモル比を注意深く調製する必要がある。本発明に置いて好ましくはブロック共重合成分を含有する共重合ポリイミドを採用することにより、低吸水性、高弾性率及び寸法安定性を容易にバランスよく実現することができるのである。

【0032】本発明の4成分共重合ポリアミド酸は、175℃以下、好ましくは90℃以下の温度で、上記テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を、モル比を約0.90から1.10、好ましくは0.95から1.05、更に好ましくは0.98から1.02とし、それぞれの成分と非反応性の有機溶剤中で反応させることにより製造される。

【0033】上記それぞれの成分は、単独で順次有機溶剤中に供給してもよいし、同時に供給してもよく、また混合した成分に有機溶剤を供給してもよいが、均一な反応を行わせるためには、有機溶剤中に各成分を順次添加することが好ましい。

【0034】それぞれの成分を順次供給する場合の供給順序は、共重合ブロック成分となるジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを優先して供給することが好ましい。すなわち、共重合ブロック成分を含有する共重合ポリアミド酸を製造するために、その反応を少なくとも2回に分割して実行させ、まず共重合ブロック成分を含有する共重合ポリアミド酸を得てから、これをイミド転化することにより、得られる共重合ポリイミドに共重合ブロック成分を組み込ませるのである。

【0035】共重合ポリアミド酸の共重合ブロック成分を生成するために必要な時間は、反応温度とブロック成分の共重合ポリアミド酸中における比率で決定すればよいが、経験的には約1分から約20時間程度が適当である。

【0036】具体的に、テトラカルボン酸二無水物成分として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(PDA)と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(RODA)を使用し、PMDAとPDAとからなる共重合ブロック成分を含有する共重合ポリイミドポリマの製造例を以下に説明する。

【0037】まず、有機溶剤としてのジメチルアセトアミド(DMAc)に、PDAを溶解し、PMDAを加え、ブロック成分の反応を完了させる。次いで、溶液にRODAを加え溶解した後、溶液にBTDAを加えて反応させることにより、PDAとPMDAとの共重合ブロック成分を含有する4成分共重合ポリアミド酸溶液が得られる。

【0038】この場合に、最初に供給するPDAに微量のRODAを添加したり、最初に反応させるPDAとPMDAとのモル比を非等量にすることにより、共重合ブロック成分の大きさを制御することも可能であるが、共重合ブロック成分の効果を有効にするためには、PDAとPMDAとのモル比を実質的に等量とすることが好ましい。

【0039】4成分共重合ポリアミド酸の製造は、その溶液のポリアミド酸濃度と溶液の粘度とでその終了点を決定される。終了点の溶液の粘度を精度良く決定するためには、最後に供給する成分の一部を、反応に使用する有機溶剤の溶液として添加することは有効であるが、ポリアミド酸濃度をあまり低下させないような調節が必要である。

【0040】またBTDA添加量がPMDA添加量より多くなると、重合反応中またはイミド化中にゲル化を生ずる場合がある。このBTDAによるゲル化を防止する目的で無水ジカルボン酸、シリル化剤などの末端封止剤を固形分(ポリマー濃度)に対して0.001~2%の範囲で添加することも好ましく行うことができる。この無水ジカルボン酸として無水酢酸、シリル化剤として非ハロゲン系であるヘキサメチルジシラザン、N, O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド、N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレアが特に好ましく用いられる。

【0041】溶液中の共重合ポリアミド酸濃度は、5ないし40重量%、好ましくは10ないし30重量%である。

【0042】上記有機溶剤としては、それぞれの成分および重合生成物である共重合ポリアミド酸と非反応性であり、成分の1つから全てを溶解でき、共重合ポリアミド酸を溶解するものから選択するのが好ましい。

【0043】望ましい有機溶剤としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、これらは単独でまたは混合使用することができ、場合によってはベンゼン等の貧溶媒と併用することも可能である。

【0044】本発明の共重合ポリイミドフィルムを製造するに際しては、かくして得られた4成分共重合ポリアミド酸溶液を押出機やギヤポンプで加圧して、共重合ポリアミド酸フィルムの製造工程に送液する。

【0045】4成分共重合ポリアミド酸溶液は、原料に混入していたり、重合工程で生成した異物、固形物及び高粘度の不純物等を除去するためにフィルターされ、フィルム成形用の口金やコーティングヘッドを通してフィルム状に成形され、回転または移動する支持体上に押出され、支持体から加熱されて、共重合ポリアミド酸が一部イミド転化した共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムが生成され、このゲルフィルムが自己支持性となり、支持体から剥離可能となった時に支持体から剥離され、乾燥機に導入され、乾燥機で加熱されて、溶剤を乾燥し、イミド転化を完了することにより、共重合ポリイミドフィルムが製造される。

【0046】共重合ポリアミド酸のイミド転化の方法は、加熱のみによる熱転化法と、イミド転化薬剤を混合した共重合ポリアミド酸を加熱処理したり、または共重合ポリアミド酸をイミド転化薬剤の溶に浸漬する化学転化法のいずれも採用することができるが、本発明においては、化学転化法が熱転化法に比べて、可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線基板材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性及び耐アルカリエッチング性を均衡して高度に実現するのに好適である。

【0047】しかも、化学転化法によって4成分共重合ポリアミド酸にイミド転化薬剤を混合し、フィルム状に成形後加熱処理する方法は、イミド転化に要する時間が短く、均一にイミド転化が行える等の利点に加え、支持体からの剥離が容易であり、さらには、臭気が強く、隔離を必要とするイミド転化用薬剤を密閉系で取り扱える等の利点を有することから、共重合ポリアミド酸フィルム成形後に転化用薬剤や脱水剤の溶に浸漬する方法に比べて好ましく採用される。

【0048】本発明においては、イミド転化用薬剤として、イミド転化を促進する3級アミン類と、イミド転化で生成する水分を吸収する脱水剤とを併用する。3級アミン類は、共重合ポリアミド酸とほぼ等モルないしやや過剰に添加混合され、脱水剤は、共重合ポリアミド酸の約2倍モル量ないしやや過剰に添加されるが、支持体からの剥離点を調整するために適当に調整される。

【0049】そして、イミド転化用薬剤は、共重合ポリアミド酸を重合完了した時点から、共重合ポリアミド酸溶液がフィルム成形用口金やコーティングヘッドに達するいかなる時点で添加してもよいが、送液途中におけるイミド転化を防止する意味では、フィルム成形用口金またはコーティングヘッドに到達する少し前に添加し、混合機で混合するのが好ましい。

【0050】3級アミンとしては、ピリジンまたはβ-ピコリンが好適であるが、α-ピコリン、4-メチルピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン等も使用することができる。使用量は、それぞれの活性によって調整



する。

【0051】脱水剤としては、無水酢酸が最も一般的に使用されるが、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、安息香酸、蟻酸無水物等も使用することができる。

【0052】イミド転化薬剤を含有する共重合ポリアミド酸フィルムは、支持体上で支持体および反対面空間から受ける熱により、イミド転化が進み、一部イミド転化した共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムとなり、支持体から剥離される。

【0053】この場合に、支持体および反対面空間から与える熱量は多いほどイミド転化が促進されて、速く剥離するが、熱量が多すぎると支持体とゲルフィルムの間の有機溶剤のガスがゲルフィルムを変形させ、フィルムの欠点となるので、剥離点の位置とフィルム欠点を勘案して、熱量を決定することが望ましい。

【0054】支持体から剥離されたゲルフィルムは、乾燥機に導入され、溶剤の乾燥およびイミド転化の完了がなされる。

【0055】このゲルフィルムは、多量の有機溶剤を含有しており、その乾燥過程において体積が大幅に減少する。したがって、この体積減少による寸法収縮を厚さ方向に集中させるために、ゲルフィルムの両端をテンタークリップで把持し、このテンタークリップの移動によりゲルフィルムを乾燥機（テンター）に導入し、テンター内で加熱して、溶剤の乾燥とイミド転化とを一貫して実施するのが一般的である。

【0056】この乾燥及びイミド転化は、200ないし500℃の温度で行われる。乾燥温度とイミド転化温度は同一温度でもよいし、異なる温度でもよいが、溶剤を大量に乾燥する段階では、低めの温度として溶剤の突沸を防ぎ、溶剤の突沸のおそれなくなったら、高温にしてイミド転化を促進するように、段階的に高温にすることが好ましい。

【0057】なお、テンター内において、フィルム両端のテンタークリップの距離を拡大または縮小して、延伸またはリラックスをおこなうことができる。

【0058】好ましくは共重合ブロック成分を含有し、化学転化法によりイミド転化して得られるカットシート状の共重合ポリイミドフィルムは、上記のように製造した連続したフィルムから切り取って製造することができるが、少量のフィルムを製造するには、後述の実施例で示しているように、樹脂製やガラス製のフラスコ内で、好ましくは共重合ブロック成分を含有する共重合ポリアミド酸を製造し、この共重合ポリアミド酸溶液に化学転化薬剤を混合して得られる混合溶液を、ガラス板等の支持体上にキャストし、加熱して、一部イミド転化した自己支持性の共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムとして、支持体から剥離し、金属製の固定枠等に固定して寸法変化を防止しながら加熱して、溶剤の乾燥およびイミド転化する方法により製造することができ

る。

【0059】このようにして、化学転化法によりイミド転化して得られる本発明の共重合ポリイミドフィルムは、熱転化法により得られる共重合ポリイミドフィルムに比しても、可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合（Tape Automated Bonding）テープ（TABテープ）用の金属配線基板材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性を均衡かつ高度に実現するのに好適であり、なおかつ優れた耐アルカリエッチング性を有するものである。

【0060】したがって、本発明の共重合ポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線基板は、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性及び耐アルカリエッチング性を均衡して高度に満たすという高性能な特性を発現するものである。

【0061】なお、本発明の共重合ポリイミドフィルムにおいては、弾性率としては500Kg/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、熱膨張係数としては10～20ppm/℃が好ましく、吸水率は2%以下、特に好ましくは1%以下である。耐アルカリエッチング性については表面が侵されないことが好ましい条件である。評価方法は下記するが使用されるメッキ液より強いアルカリ性条件で評価し表面の浸食速度で評価できる。

【0062】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお各フィルム特性値は、下記の方法で測定したものである。

【0063】また、下記の実施例中で、略号DMAcはジメチルアセトアミドを、BTDAは3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、PMDAはピロメリット酸二無水物を、PDAはp-フェニレンジアミンを、また、RODAは1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンを示す略記である。

【0064】（1）弾性率

弾性率は、JISK7113に準じて、室温でORIE NREC社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度300mm/分にて得られる張力-歪み曲線の初期立ち上がり部の勾配から求めた。

【0065】（2）熱膨張係数

熱膨張係数は、島津製作所社製のTMA-50型熱機械分析装置を用い、10℃/分の昇温速度、5℃/分の降温速度で、2回目の昇（降）温時の50℃から200℃の間の寸法変化から求めた。

【0066】（3）吸湿膨張係数

吸湿膨張係数は、真空理工社製のTM-7000型熱機械分析装置を用い、25℃で、0.3%RH/分の加温速度、1回目の加温時の5%RHから90%RHの間の寸法変化から求めた。

## 【0067】(4) 吸水率

吸水率は、25℃で、95%RHに調湿した恒温恒湿機（STPH-101、タバイエスペック（株）社製）中に、48時間置いた後、乾燥状態との重量差を百分率で求めた。

## 【0068】(5) 耐アルカリエッチング性

耐アルカリエッチング性は、ポリイミドフィルムの一表面を、容積比80/20のエタノール/水混合液中の1Nの水酸化カリウム溶液に、40℃で120分間接触させた前後のフィルムの厚さを、ミットヨ社製のLITE MAT I C型厚さ計で測定して求めた。評価基準は厚み変化率に応じて以下のように判定した。×レベルはメッキ液浸漬時にフィルム表面が侵され、配線との密着性に影響がでるレベルである。

## 【0069】

- 厚さ変化率 1%未満
- △ 厚さ変化率 1%以上5%未満
- × 厚さ変化率 5%以上。

## 【0070】(6) 金属積層板の反り量評価

ポリイミドフィルムにポリイミドベースの接着剤を塗布し、この上に銅箔を250℃の温度で貼り合わせた。その後最高温度300℃まで昇温し接着剤を硬化させ、得られた金属積層板を35mm×120mmのサンプルサイズにカットし、25℃、60RH%雰囲気中で24時間放置した後、それぞれのサンプルの反りを測定した。反りはサンプルをガラス平板に置き、四隅の高さを測定平均化した。評価基準は反り量に応じて以下のように判定した。×レベルは金属配線回路板として用いる場合、後工程の搬送時に取り扱いが困難となるレベルである。

## 【0071】

- 反り量 1mm未満
- △ 反り量 1mm以上3mm未満
- × 反り量 3mm以上

## (7) 半田フロート時のブリストア発生

上記(6)で用意した金属積層板を恒温恒湿機（STPH-101、タバイエスペック（株）社製）に95%RH、25℃の条件で48時間調湿した。半田浴槽（HT-01、シンボ工業（株）社製）に入れ金属積層板のブリストア発生状態を観察した。半田浴槽の温度は240℃より20℃刻みで昇温し280℃まで調査する。調湿後のサンプルを半田浴槽に浮かべた。サンプル表面を目視で観察し、ブリストアが発生する最低温度に応じて以下のように判定した。×レベルは金属配線回路板として用いる場合、半田フロート時にブリストアが発生し易いため乾燥工程が必要となるレベルである。

## 【0072】

- ◎ 280℃ではブリストアが発生しない。

## 【0073】

- 280℃でブリストアが発生し始める。

## 【0074】

- △ 260℃でブリストアが発生し始める。

## 【0075】

- × 240℃でブリストアが発生する。

【0076】[実施例1] 500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてRODA、BTDA及びPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌する。最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなる共重合ポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0077】この共重合ポリアミド酸溶液30gを、12.7mlのDMAc、3.6mlの無水酢酸及び3.6mlのβ-ピコリンと混合した混合溶液を調製し、この混合溶液をガラス板上にキャストした後、150℃に加熱したホットプレート上で約4分間加熱して、自己支持性の共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムを形成し、これをガラス板から剥離した。

【0078】このゲルフィルムを、多数のピンを備えた金属製の固定枠に固定し、250℃から330℃に昇温しながら30分間、その後400℃で約5分間加熱し、厚さ約25μmの共重合ポリイミドフィルムを得た。

【0079】得られた共重合ポリイミドフィルムの特性値評価結果を表1に示した。

【0080】[実施例2~4] 500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌した。このポリアミド酸溶液にRODAを供給し、完全に溶解させた後、BTDAを供給し、室温で約1時間攪拌した。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水酢酸を添加し更に約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなる共重合ポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0081】この共重合ポリアミド酸濃度20重量%の溶液を実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25μmの共重合ポリイミドフィルムを得た。

【0082】得られた共重合ポリイミドフィルムの特性値評価結果を表1に併せて示した。

【0083】[実施例5] 500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給し、溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で、約1時間攪拌した。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水酢酸を添加し更に約1時間攪拌し、このポリアミド酸溶液にRODAを供給し、完全に溶解させた後、BTDA及びPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなる共重合ポリアミド酸濃度23重量%の溶液を調製した。

【0084】この共重合ポリアミド酸溶液を、実施例1

と同じ方法で処理して、厚さ約50 $\mu$ mの共重合ポリイミドフィルムを得た。

【0085】得られた共重合ポリイミドフィルムの特性

値評価結果を表1に併せて示した。

【0086】

【表1】

【表1】

| 実施例 | 成分 (モル %) |      |     |      | 弾性率                | 熱膨張係数  | 吸水率 | 耐アルカリ<br>エッチング性 | 金属積層板の反り | 半田フロート時の<br>プリスター |
|-----|-----------|------|-----|------|--------------------|--------|-----|-----------------|----------|-------------------|
| 番号  | BTDA      | PMDA | PDA | RODA | kg/mm <sup>2</sup> | ppm/°C | wt% |                 |          |                   |
| 1   | 30        | 70   | 70  | 30   | 700                | 10     | 1.9 | △               | △        | △                 |
| 2   | 50        | 50   | 50  | 50   | 600                | 15     | 1.0 | ○               | ○        | ○                 |
| 3   | 70        | 30   | 30  | 70   | 550                | 17     | 0.9 | ○               | ○        | ○                 |
| 4   | 90        | 10   | 10  | 90   | 500                | 19     | 0.8 | ○               | △        | ○                 |
| 5   | 20        | 80*  | 30  | 70   | 550                | 17     | 1.5 | ○               | ○        | ○                 |

( \*ブロック成分30モル%、ランダム成分50モル%)

【比較例1】500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、RODAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてBTDAを供給し、室温で、約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0087】このポリアミド酸溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25 $\mu$ mの共重合ポリイミドフィルムを得た。

【0088】得られた共重合ポリイミドフィルムの特性値評価結果を表2に示した。

【0089】【比較例2～8】500ccのガラス製フ

ラスコに、DMAc 150mlを入れ、表2に示す原料およびその組成物をDMAc中に順次供給して溶解させ、室温で約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度または共重合ポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0090】このポリアミド酸溶液または共重合ポリアミド酸溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25 $\mu$ mの共重合ポリイミドフィルムを得た。

【0091】得られた共重合ポリイミドフィルムの特性値評価結果を表2に併せて示した。

【表2】

| 比較例 | 成分 (モル %) |      |      |      | 弾性率                | 熱膨張係数  | 吸水率 | 耐アルカリ<br>エッチング性 | 金属積層板の反り | 半田フロート時の<br>プリスター |
|-----|-----------|------|------|------|--------------------|--------|-----|-----------------|----------|-------------------|
| 番号  | BTDA      | PMDA | PPDA | RODA | kg/cm <sup>2</sup> | ppm/°C | wt% |                 |          |                   |
| 1   | 100       | 0    | 0    | 100  | 400                | 25     | 2.0 | ○               | ×        | ×                 |
| 2   | 100       | 0    | 100  | 0    | 重合中にゲル化した。         |        |     |                 |          |                   |
| 3   | 0         | 100  | 0    | 100  | 250                | 30     | 2.0 | ×               | ×        | ×                 |
| 4   | 0         | 100  | 100  | 0    | 乾燥中にフィルムが割れた。      |        |     |                 |          |                   |
| 5   | 50        | 50   | 100  | 0    | 700                | 5      | 2.5 | ×               | ×        | ×                 |
| 6   | 50        | 50   | 0    | 100  | 400                | 23     | 2.0 | △               | ×        | ×                 |
| 7   | 100       | 0    | 50   | 50   | 400                | 21     | 1.5 | ○               | ×        | ○                 |
| 8   | 0         | 100  | 50   | 50   | 480                | 18     | 1.8 | ×               | ○        | ○                 |

表1および表2に記載された結果から明らかなように、BTDA、PMDA、PPDAおよびRODAからなる化学転化法で得られた本発明の4成分ランダム共重合ポリイミドフィルムおよび4成分ブロック共重合ポリイミドフィルムは、2成分ポリイミドフィルムまたは3成分ランダム共重合ポリイミドフィルムに比較して、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性及び優れた耐アルカリエッチング性を均衡かつ高度に有しており、可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線板基材としての好適な性能を有するものである。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の共重合ポリイミドフィルムは、熱転化法により得られる共重合ポリイミドフィルムに比しても、可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水性を均衡かつ高度に実現するのに好適であり、なおかつ優れた耐アルカリエッチング性を有するものである。

【0093】したがって、本発明の共重合ポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる

可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線板は、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係

数、低吸水性及び耐アルカリエッチング性を均衡して高度に満たすという高性能な特性を発現する。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB01B AB33B AK49A AL01A  
BA02 BA10A BA10B GB43  
JB01 JB07 JJ03 JK07 JL04  
YY00A  
4J043 PA04 PA06 PA08 PA09 QB15  
QB26 QB31 RA06 RA35 SA06  
SB03 TA22 TB03 UA121  
UA122 UA132 UA141 UA662  
UA672 UB131 UB152 VA011  
VA021 VA022 VA031 VA041  
VA051 VA061 VA062 VA071  
VA081 VA091 VA101 XA16  
XB35 YA08 ZB11 ZB50